

⑫ 公開特許公報(A) 平4-63301

⑤ Int. Cl.⁵G 02 B 1/04
C 08 F 12/30
20/08

識別記号

MJY
MMU

庁内整理番号

7132-2K
7211-4J
7242-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)2月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 光学用樹脂

⑰ 特 願 平2-174562

⑱ 出 願 平2(1990)7月3日

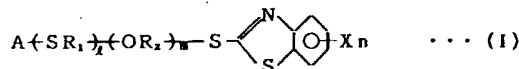
⑲ 発 明 者 宮 崎 剛 茨城県つくば市春日2-17-1
 ⑲ 発 明 者 村 田 敬 重 茨城県つくば市東2-30-13
 ⑲ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 酒 井 一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 光学用樹脂

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)



[式中Aは、 $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ -OCC-CH_2- \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ -CH_2CH_2OCC-CH_2- \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} OH \\ | \\ -CH_2CHCH_2OCC-CH_2- \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -CH_2CH_2COOCH_2CHCH_2OCC-CH_2- \end{array}$ 又は $\begin{array}{c} OH \\ | \\ -CH_2- \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -CH_2- \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} CH=CH_2 \\ | \\ -CH_2- \end{array}$ を示す。

(但し、 R_1 は、水素原子またはメチル基を示す)
 また R_1 及び R_2 は、同一又は異なる基であって、炭素数1~6のアルキレン基を示し、 X は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示す。更に x 、 m 及び n は、それぞれ0~2の整数を示す]で表わされる有機硫黄化合物を含む原料モノマーを重合して得られる光学用樹脂。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は、屈折率、色収差、透明度等の光学的

特性および種々の機械的特性に優れる、メガネ用プラスチックレンズなどに有用な光学用樹脂に関する。

〈従来の技術〉

近年、軽量性、成形容易性、耐衝撃性および染色性などに優れた合成樹脂材料が、無機硝子に代わってプラスチックレンズ材料として使用されている。該合成樹脂材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ポリスチレン、ポリカーボネートが知られている。しかしながら、前記ポリメチルメタクリレート、ポリジエチレングリコールビスアリルカーボネートは、それ自身は軽量であり、耐衝撃性にも優れているものの、屈折率が1.49程度と低いためレンズとして用いる場合、無機硝子に比べて厚いレンズが要求され、高倍率化、軽量化には適さないという欠点がある。また前記ポリスチレン、ポリカーボネートにおいては屈折率は、1.58~1.59程度と高いものの、これらは樹脂が熱可塑性樹脂であるため、

7,15,19
 page 5 + 6

射出成形時に複屈折による光学歪を生じやすいという問題があり、このほかにも耐溶剤性、耐擦傷性に欠けるなどの欠点がある。

そこで最近では、これら従来の欠点を改善するために種々の技術提案がなされている。例えば、特開平1-309002号公報には、ジスチリル型の有機硫黄化合物と、3又は4価のチオール化合物とを硬化させてなるプラスチックレンズが、また同じく特開平1-315701号公報には、分子内にビニル基をモル平均で1.3個以上有する化合物と、チオール基をモル平均で1.1個以上有する化合物とを特定の割合で混合し硬化させてなる含硫黄プラスチックレンズが、また、同じく特開平2-58001号公報には、ジメルカプトベンゼン核置換物と1分子あたり少なくとも2個の反応性不飽和基を有する化合物とを反応させて得られる高屈折率光学用樹脂がそれぞれ提案されている。しかしながら前記提案による光学用樹脂では、高屈折率は達成されているものの、色収差が悪く、また原料をレンズ型枠中へ仕込む際あ

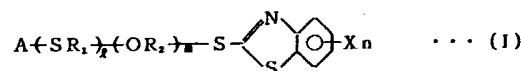
るいは硬化のために加熱する際、原料中のチオール化合物による悪臭が強く、樹脂製造の際のハンドリング性に劣り、また作業環境上にも問題がある。

〈発明が解決しようとする課題〉

したがって本発明の目的は、透明性、屈折率、色収差、光学歪等の光学的特性及び種々の機械的特性に優れ、更に臭気がわずかで、硬化の際のハンドリング性の良い光学用樹脂を提供することにある。

〈課題を解決するための手段〉

本発明によれば、下記一般式(1)

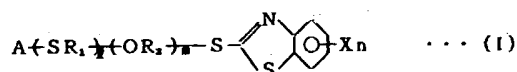


[式中Aは、 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -OCC=CH_2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -CH_2CH_2OCC=CH_2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} OH \\ | \\ -CH_2CHCH_2OCC=CH_2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} OH \\ | \\ -CH_2CH_2OCCCH_2CHCH_2OCC=CH_2 \end{array}$ 又は $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH=CH_2 \end{array}$ を示す。
(但し、 R_3 は、水素原子またはメチル基を示す)
また R_1 及び R_2 は、同一又は異なる基であって、

炭素数1~6のアルキレン基を示し、Xは塩素原子、酸素原子またはヨウ素原子を示す。更に δ 、m及びnは、それぞれ0~2の整数を示す]で表わされる有機硫黄化合物を含む原料モノマーを重合して得られる光学用樹脂が提供される。

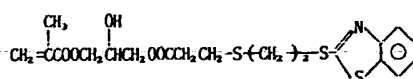
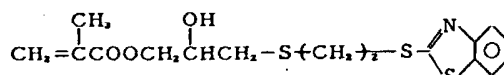
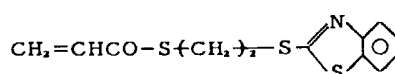
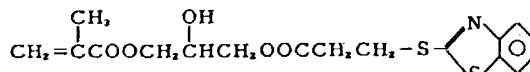
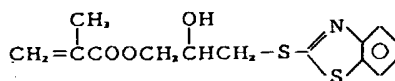
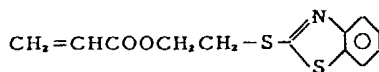
以下本発明を更に詳細に説明する。

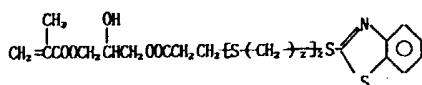
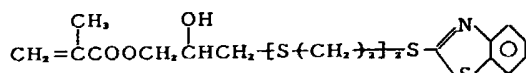
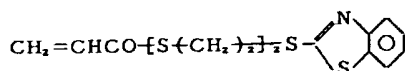
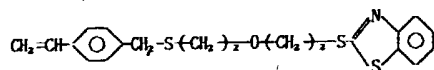
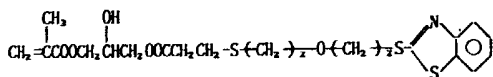
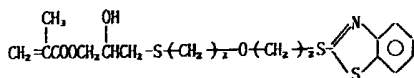
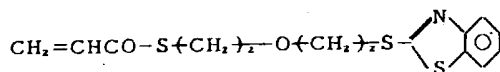
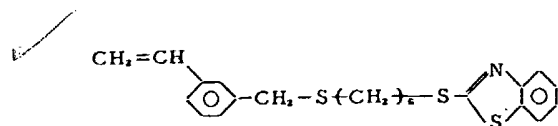
本発明の光学用樹脂は、特定の有機硫黄化合物を必須の原料モノマーとして重合させてなることを特徴とする。前記有機硫黄化合物は、下記一般式(1)で表わすことができ、



式中Aは、 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -OCC=CH_2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -CH_2CH_2OCC=CH_2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} OH \\ | \\ -CH_2CHCH_2OCC=CH_2 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} OH \\ | \\ -CH_2CH_2OCCCH_2CHCH_2OCC=CH_2 \end{array}$ 又は $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH=CH_2 \end{array}$ を示す。
(但し、 R_3 は、水素原子またはメチル基を示す)
また R_1 及び R_2 は、同一又は異なる基であって、炭素数1~6のアルキレン基を示し、Xは塩素原子、酸素原子またはヨウ素原子を示す。更に δ 、

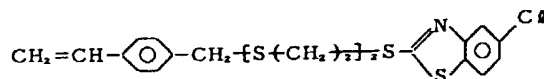
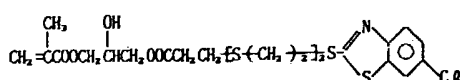
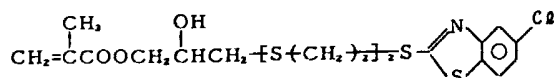
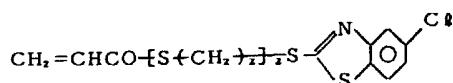
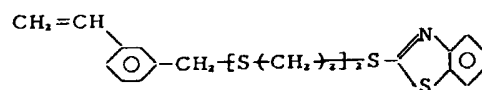
m及びnは、それぞれ0~2の整数を示す。この際 R_1 及び R_2 が炭素数7以上のアルキレン基、 δ 、m及びnが3を超える場合には製造が困難である。前記一般式(1)で表わされる有機硫黄化合物としては、例えば、





また、原料モノマー全体に対する前記有機硫黄化合物の配合割合は、特に限定されるものではないが、好ましくは1～100重量%の範囲であり、特に好ましくは50～100重量%の範囲である。さらに該有機硫黄化合物を1～30重量%の範囲で配合する場合には、高屈折率を有する高性能な架橋剤として使用することもできる。

本発明において、原料モノマー成分として用いることができる前記有機硫黄化合物以外のモノマーとしては、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、p-クロルスチレン、o-クロルスチレン、p-ブロムスチレン、o-ブロムスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、フェニルメタクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ブロムフェニルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス



等を好ましく挙げることができ、使用に際しては単独または混合物として用いることができる。

前記有機硫黄化合物を調製するには、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール1モル当量と2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート1モル当量との反応等により容易に得ることができる。

(4-アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、テトラクロルフタル酸ジアリル、ジアリルフタレート、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、エチレングリコールビスメタクリレート、ジエチレングリコールビスメタクリレート、エチレングリコールビスアクリレート、ジエチレンビスアクリレート、ジプロピレングリコールビスメタクリレート、トリエチレングリコールビスアクリレート、トリエチレングリコールビスメタクリレート、テトラエチレングリコールビスアクリレート、ビスフェノールAビスメタクリレート、テトラクロルフタル酸ジアリル、ジアリルイソフタレート、アリルメタクリレート、プロピレングリコールビスアクリレート、ヘキサエチレングリコールビスアクリレート、オクタエチレングリコールビスアクリレート、デカンエチレングリコールビスアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート等

を好ましく挙げることができる。

本発明の高屈折率光学用樹脂を調製するには、例えば前記各原料モノマーをラジカル重合開始剤の存在下、加熱重合させることにより得ることができる。前記ラジカル重合開始剤は、10時間半減期温度が160℃以下の有機過酸化物またはアゾ化合物等を用いることができ、具体的には例えば、過酸化ベンゾイル、ターシャリブチルパーオキシジカーボネート、ターシャリブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ターシャリブチルペルオキシピバレート、ターシャリブチルペルオキシジイソブチレート、過酸化ラウロイル、ヒューブチルペルオキシアセテート、ターシャリブチルペルオキシオクトエイト、ターシャリブチルペルオキシペンゾエイト、アゾビスイソブチロニトリル及びこれらの混合物などからなる群より選択される重合開始剤を挙げることができる。前記ラジカル重合開始剤の使用量は全仕込みモノマー100重量部に対し10重量部以下が好ましく、特に好ましくは5重量部以下である。

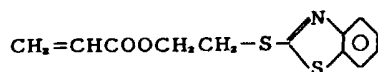
た、硬化仕込みあるいは硬化する際において硫黄化合物特有の悪臭が無く、硬化重合の際の反応制御及び成型が容易であるので、メガネ用レンズ、カメラレンズ、光学用素材などのプラスチックレンズ用あるいはその他の光学用樹脂材料として有用である。

〈 実 施 例 〉

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

实施例 1

下記構造式を有する有機硫黄化合物 7.5 g と、



ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート(新中村化学社製)2.5gとから成る原料モノマーに、ターシャリブチルペルオキシベンゾエートを0.05g混合し、原料モノマー組成物を調製した。ついで、2枚のガラス型中に該モノマ

前記加熱重合をさせるには、例えば原料モノマーとラジカル重合開始剤とを直接所望の型枠内に仕込み、好ましくは0~200℃の温度で、1~48時間加熱することにより重合させることができる。この際重合系は、例えば窒素、二酸化炭素、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下にするのが望ましい。また、前記重合させる前に、原料モノマーを例えば0~200℃、0.5~48時間予備重合させたのち、所望の型枠内に仕込み、後重合させることもできる。

また、前記原料モノマーには、UV吸収剤、着色防止剤等の添加物を必要に応じて添加することもできる。さらに、硬化物の表面物性を向上させる目的で、硬化後に種々の表面処理を施すこともできる。

＜発明の効果＞

本発明の光学用樹脂は、1.53以上の屈折率を有し、色収差および光学歪が小さく、光学的透明性、耐熱性、耐溶剤性及び耐衝撃性に優れており、更には比重が小さく軽量化が可能である。ま

一組成物を仕込んだ後、80℃の恒温槽に入れ、硬化温度80℃にて6時間加熱し、さらに3時間で100℃まで昇温して、100℃で3時間加熱した。最後に100℃で2時間アニーリング処理を行い硬化樹脂を得た。得られた硬化樹脂を前記型枠から取り出し、屈折率、アッペ数、 b^* 値および耐熱性を下記方法に従って測定した。その結果を表1に示す。

屈折率及びアッペ数・・・アッペ屈折率計（ア
タゴ株式会社製）を用いて、また中間液にヨウ化
メチル値和溶液を用いて測定した。

b * 値 . . . 商品名「フォトメーターモデル 1001」(日本電色工業株式会社製)を用いて測定した。尚、この値が小さいほど黄色度が小さい。

耐熱性・・・130℃のオイルバス中にて変形及び変色のないものを○、変形あるいは変色の有るものを△とした。

实施例 2~16

表 1 に示す原料モノマーを用いた以外は実施例

1と同様に硬化樹脂を調製し、各測定を行った。

その結果を表1に示す。

比較例1～3

表2に示す原料モノマーを用いた以外は実施例

1と同様に硬化樹脂を調製し、各測定を行い比較例とした。その結果を表2に示す。

(以下余白)

表 1










実施例	原料モノマー 有機硫黄化合物 (重量部)	共重合モノマー	屈折率	アッペ数	硬度	耐熱性
1	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$  (75)	4G (25重量部)	1.573	40	1.0	○
2	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{S}-$  (75)	3G (25重量部)	1.555	42	0.8	○
3	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$  (75)	2G (25重量部)	1.544	43	0.4	○
4	$\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-$  (75)	4G (25重量部)	1.625	39	1.0	○
5	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-$  (75)	3G (25重量部)	1.614	40	0.8	○
6	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-$  (75)	2G (25重量部)	1.603	41	0.5	○
7	$\text{CH}_2=\text{CH}-$  $-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-$  (75)	4G (25重量部)	1.601	41	1.1	○
8	$\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-$  (75)	4G (25重量部)	1.612	40	0.8	○

表 1 続き

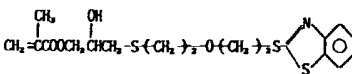
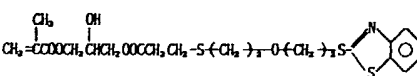
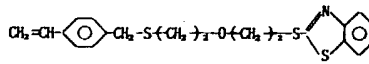
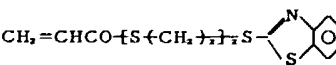
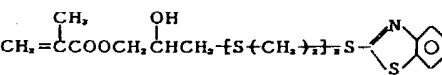
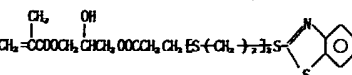
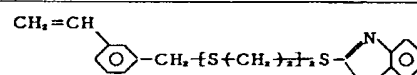
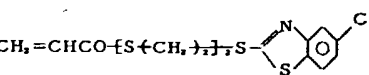
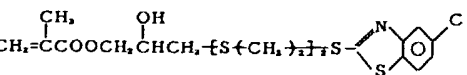
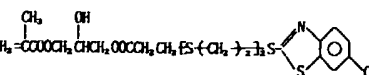
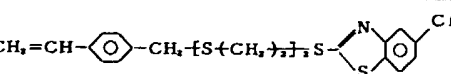
実施例	原料モノマー 有機硫黄化合物 (重量部)	共重合モノマー	屈折率	アッベ数	b*値	耐熱性
9	 (75)	3G (25重量部)	1.601	41	0.9	○
10	 (75)	1G (25重量部)	1.592	42	0.4	○
11	 (75)	4G (25重量部)	1.633	38	1.0	○
12	 (75)	4G (25重量部)	1.635	38	0.9	○
13	 (75)	3G (25重量部)	1.623	39	0.8	○
14	 (75)	1G (25重量部)	1.614	40	0.4	○
15	 (75)	4G (25重量部)	1.654	35	1.1	○

表 1 続き

実施例	原料モノマー 有機硫黄化合物 (重量部)	共重合モノマー	屈折率	アッベ数	b*値	耐熱性
16	 (60)	4G (40重量部)	1.648	32	0.8	○
17	 (60)	3G (40重量部)	1.635	34	0.8	○
18	 (60)	1G (40重量部)	1.620	34	0.6	○
19	 (60)	4G (40重量部)	1.656	32	1.2	○

但し、表中の略号は以下の化合物を示す。

1G; エチレングリコールジメタクリレート

2G; ジエチレングリコールジメタクリレート

3G; トリエチレングリコールジメタクリレート

4G; ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート

表 2

比較例	原料モノマー	屈折率	アッベ数	b*値	耐熱性
1	p-クロロスチレン	1.610	28	2.5	×
2	ベンジルメタクリレート	1.568	34	2.1	×
3	スチレン	1.591	32	0.5	×

手続補正書 (自発)

平成 2年12月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年 特 許 願 第174562号

2. 発明の名称

光 学 用 樹 脂

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(434) 日本油脂株式会社

4. 代 理 人

〒105 東京都港区虎ノ門1丁目1番20号

虎ノ門実業会館

(8151) 弁理士 酒 井 一

電話(591)1516 (代表) (ほか2名)



5. 補正の対象

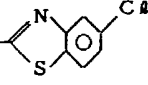
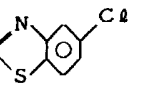
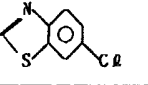
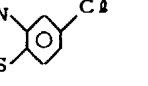
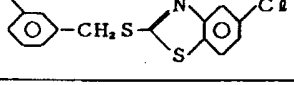
明細書の「発明の詳細な説明」の項

6. 補正の内容

別紙のとおり



表1 続き

実施例	原料モノマー 有機硫黄化合物(重量部)	共重合モノマー	屈折率	アッベ数	b*値	耐熱性
16	$\text{CH}_2=\text{CHCO}\{ \text{S}-(\text{CH}_2)_x\}_n\text{S}$  (60)	4G (40重量部)	1.648	32	0.8	○
17	$\text{CH}_2=\text{CC}(\text{CH}_3)\text{OOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\{ \text{S}-(\text{CH}_2)_x\}_n\text{S}$  (60)	3G (40重量部)	1.635	34	0.8	○
18	$\text{CH}_2=\text{CC}(\text{CH}_3)\text{OOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{ES}\{ \text{S}-(\text{CH}_2)_x\}_n\text{S}$  (60)	1G (40重量部)	1.620	34	0.6	○
19	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\{ \text{S}-(\text{CH}_2)_x\}_n\text{S}$  (60)	4G (40重量部)	1.656	32	1.2	○
20	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{S}$  (60) (メタ体:パラ体=6:4)	4G (40重量部)	1.652	32	1.0	○

但し、表中の略号は以下の化合物を示す。

1G; エチレングリコールジメタクリレート

2G; ジエチレングリコールジメタクリレート

3G; トリエチレングリコールジメタクリレート

4G; ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート